

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-299089

(43)Date of publication of application : 25.10.1994

(51)Int.Cl.

C09D 5/00
B29C 65/48
C08J 5/12
C08J 5/12
C09D153/02
C09J 5/02
F21M 3/00

(21)Application number : 05-091312

(22)Date of filing : 19.04.1993

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(72)Inventor : KITAMURA TADASHI
YASHIRO KENICHI
SHINODA KAZUYA

(54) PRIMER COMPOSITION AND PROCESSING OF DIFFICULTLY BONDABLE PLASTIC MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a primer composition capable of forming a tough thermosetting film having excellent adhesion by mixing an acid-modified styrene block polymer with a glycidyl-modified styrene block resin and dissolving the mixture in a good solvent at ordinary temperature.

CONSTITUTION: A primer composition is prepared by mixing an acid-modified styrene block polymer (a) of a weight-average molecular weight in the range of 3000-100000 with a glycidyl-modified styrene block resin (b) having a weight-average molecular weight in the range of 3000-100000 and having at least two, on the average, glycidyl groups as reactive terminal groups in the molecule in such a mixing ratio as to give a molar equivalent ratio of the carboxyl or acid anhydride groups of (a) to the glycidyl groups of (b) of 1:0.5 to 5:1 and dissolving the mixture in a good solvent for (a) and (b) at ordinary temperature. A film formed from this composition does not undergo interfacial foaming in the environment at 100° C or above and can function as a primer having ensured reliability of long-term heat-resistant adhesion.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.04.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-299089

(43)公開日 平成6年(1994)10月25日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 9 D 5/00	P P F	6904-4J		
B 2 9 C 65/48		7639-4F		
C 0 8 J 5/12	C E Y	9267-4F		
	C E Z	9267-4F		
C 0 9 D 153/02	P G Y	7308-4J		

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-91312

(22)出願日 平成5年(1993)4月19日

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 北村 正

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 八城 賢一

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 新小田 一弥

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 若林 忠

(54)【発明の名称】 プライマー組成物および難接着プラスチック素材の加工方法

(57)【要約】

【構成】 カルボキシル基または酸無水物基を含有するスチレンブロックポリマーとグリシジル基を含有するスチレンブロックポリマーおよび溶剤とからなる、常温で液体のプライマー組成物であり、該プライマー組成物をポリカーボネートやアクリル樹脂などの難接着プラスチックの表面に薄く塗布し、乾燥および焼付けを行なって硬化被膜を形成させ、接着加工または塗装などの2次加工に供する加工方法。

【効果】 プライマー組成物を用いてポリカーボネートやアクリル素材の表面に対し強靱な熱硬化被膜を形成させた結果、特に100℃以上の環境下での長期耐熱密着信頼性が発揮され、自動車用灯具などの耐熱シール限界性が大幅に向上した。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量が3千～10万の範囲にある酸変性スチレンブロックポリマー（a）と、重量平均分子量が3千～10万の範囲にある1分子中に反応性末端基として平均2ヶ以上のグリシジル基を持つグリシジル変性スチレンブロック樹脂（b）とを、それぞれ混合比率が（a）のカルボキシ基または酸無水物基と（b）のグリシジル基とのモル当量混合比で1：0.5～0.5：1となる様に配合され、かつ（a）と（b）の良溶剤（c）で常温で液状とした事の特徴とするプライマー組成物。

【請求項2】 酸変性スチレンブロックポリマー（a）が、酸変性水添スチレンーブタジエン樹脂、酸変性水添スチレンーブタジエンースチレン樹脂、酸変性スチレンーエチレンーブチレンースチレン樹脂、酸変性水添スチレンーイソブレン樹脂、酸変性水添スチレンーイソブレンースチレン樹脂、酸変性スチレンーエチレンープロピレンースチレン樹脂から選ばれた1種または2種以上の混合物である請求項1記載のプライマー組成物。

【請求項3】 1分子中に反応性末端基として平均2ヶ以上のグリシジル基を持つグリシジル変性スチレンブロック樹脂（b）が、グリシジル基含有水添スチレンーブタジエン樹脂、グリシジル基含有水添スチレンーブタジエンースチレン樹脂、グリシジル基含有スチレンーエチレンーブチレンースチレン樹脂、グリシジル基含有水添スチレンーイソブレン樹脂、グリシジル基含有水添スチレンーイソブレンースチレン樹脂、グリシジル基含有スチレンーエチレンープロピレンースチレン樹脂から選ばれた1種または2種以上の混合物である請求項1記載のプライマー組成物。

【請求項4】 請求項1記載のプライマー組成物を、難接着プラスチック素材表面または金属表面に塗工し、あらかじめ乾燥膜厚で1～50ミクロンの膜厚となるように塗布、乾燥硬化養生後、該プライマー硬化塗膜を介して、接着、塗装、ラミネーションまたは複合化の工程に供する事の特徴とする難接着素材の加工方法。

【請求項5】 難接着プラスチック素材がポリカーボネート樹脂、ポリアクリル樹脂から選ばれた1種である事の特徴とする請求項4記載の難接着素材の加工方法。

【請求項6】 請求項1記載のプライマー組成物を、ポリカーボネート製レンズ素材シール部位表面に塗工し、100～150℃の雰囲気下で乾燥と同時に該プライマー硬化塗膜を形成させた後、ブチルゴム主成分系のホットメルトシーリング剤で該レンズ部材とランプハウジング部材とを接着シールし、自動車搭載用灯具を製造する事の特徴とする請求項5記載の難接着素材の加工方法。

【請求項7】 請求項1記載のプライマー組成物を、金属表面に塗工し、100～150℃の雰囲気下で乾燥と同時に該プライマー硬化塗膜を形成させた後、インサート成形し、複合材を製造する事の特徴とする請求項4記

載の難接着素材の加工方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリカーボネート（以下PCと呼ぶ）、ポリエステルーポリカーボネート（以下PEPCと呼ぶ）、ポリプロピレン（以下PPと呼ぶ）、ポリエチレン（以下PEと呼ぶ）、ポリエチレンテレフタレート樹脂（以下PETと呼ぶ）、ポリメタアクリル酸メチル（以下P-MMAと呼ぶ）で代表される難接着プラスチック素材およびガラス、セラミック、コンクリート、金属等の無機素材を対象として接着・塗装・ラミネーション・複合化する際に用いるプライマー組成物とその前処理加工方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から、車輛用部品の例えば自動車用ヘッドランプのPC、PEPC、ガラスなどで代表されるレンズ部と、PP、ガラス繊維入りPETなどで代表されるハウジング部との接着シールは、そのほとんどがオレフィン系を主体としたホットメルト型シーリング材を使用している行っており、その産業上の有益性は広く知られているところであり、瞬間接着性、無公害の観点からも益々重要な位置を築きつつある。

【0003】 また、車輛用部品の例えば自動車用PPバンパーの素材表面にアクリル塗料、ウレタン塗料等の塗装を行なうに際しては、オゾン酸化後、塩素化PP樹脂組成物からなるプライマー処理を行なっており、産業上、プライマー組成物の発展が特に重要となっている。

【0004】 また近年では、制振・遮音材料分野、複合鋼板分野、各種シールド分野等に於いて特に、鋼板同士の間隙の接着、鋼板とプラスチックの接着複合化等の分野に於いて、耐候性や軽量化さらには低コスト化の観点から外板としてのプラスチック化が検討されつつある。

【0005】 その様な目的達成化のためのプラスチック素材としてPC、PEPC、PP、PE、P-MMA等の難接着プラスチック素材が頻りに使用検討されるようになってきている。

【0006】 各種の難接着プラスチック素材に対応するプライマー組成物、接着剤、塗料の開発も盛んに行なわれていて、プライマー組成物に関する従来技術およびその加工方法は以下のものがある。

【0007】 例えば、PPと金属の接着に際して特開昭58-117224によれば、金属表面にプライマー組成物として不飽和結合を持つシラン化合物と過酸化剤と遷移金属化合物からなるプライマー組成物を提案しているが、PPが熱時過酸化剤で酸化劣化する欠点を有している。また例えば、特開昭62-273241には、接着性を改善するポリオレフィン樹脂組成物として不飽和カルボン酸変性のPP樹脂と安息香酸金属塩との組成物を提案しているが、基本的に常温で固形の熱可塑性の成型用樹脂組成物であり、この組成物をプライマーとして

応用するとしても変性PP樹脂は結晶質の為、常温では一般的な溶剤にほとんど不溶であり、したがって液状プライマー組成物とはならない。

【0008】また例えば、 α -シアノアクリレート系接着剤のPP素材専用プライマーとして、高級脂肪酸の金属化合物のプライマー溶液が提案されているが、 α -シアノアクリレート系接着剤では有効であるが、その他の接着剤では効果が極めて小さい。高級脂肪酸の金属化合物は一般的には高分子樹脂の内部離型剤として知られ、接着剤または塗料組成物にはおのずと適合性が限定される様である。

【0009】また、有機亜リン酸エステル化合物が前記した難接着プラスチック素材、特にPPの接着耐久性改良に、効果が有ると一般に認識されているが、単独でのプライマー処理では製品の耐水性が欠ける事や一般的な塗装製品では塗料組成物の激しい加水分解が起こり劣化する等の欠点を有する。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】ところで素材として使用される、PC、PEPC、P-MMA等の接着を行なった場合に、しばしば界面接着信頼性が損われる問題が発生している。

【0011】すなわち上記した素材を例えばホットメルト型接着剤で接着した場合には、約170℃以上の熔融状態のホットメルト型シーリング材の塗布時または接合時に、素材表面から水蒸気と思われる著しいガスの発生が観察され、その結果として接着レンズ素材界面にマイクロのボイド（微小な接着欠陥）を残す。この為著しく接着信頼性を欠く事となる。

【0012】更に接合時に発生したマイクロボイドは、高温にさらされると、素材からの水蒸気ガス発生応力によってさらに欠陥ボイド部が肥大化し、外観上も界面発泡状態として観察され、シール性が大きく損われる結果となる重要な問題が発生している。

【0013】また、素材として使用されるPP、PE等の素材の接着・塗装を行なう場合に、一部で塩素化PP樹脂系プライマー組成物の使用が行なわれているがまだ密着性が欠け、特に塗料組成物・接着組成物が限定される等の問題を有している。

【0014】これまでの従来技術では、まだ良好な耐熱接着特性を発揮できる塗料用またはホットメルト接着剤用のプライマーまたはその加工方法に良い物が見当らない。

【0015】前記した様に、一般的な接着剤・塗料に適合できる耐候性、耐薬品性、耐熱性など各種の長期の環境下での接着信頼性を具備したプライマー組成物が強く望まれている。

【0016】詳しくは、PC、PEPC、PP、PE、PET、P-MMA等の難接着プラスチック素材を用いた接着・塗装を行なう場合に、一般的な接着剤・塗料に

適合できる耐候性、耐薬品性、耐熱性など各種の長期の環境下での接着信頼性を具備したプライマー組成物とその加工方法を提供する事に有り、特にPC、PEPC、PET、P-MMA素材での接着では、界面発泡性の問題を合せて解決することにある。

【0017】また更に、金属とPC、PEPC、PP、PE、PET、P-MMA等の難接着プラスチック素材との複合化に際しても、これ等の難接着プラスチック素材を押出し成形する際の、金属との密着性にすぐれかつ溶融押出し樹脂との新和性および耐久性に富むプライマーが無い事から、金属インサート成形に際し好ましく用いる事ができるプライマー組成物とする事も本発明の目的である。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討した結果、酸変性スチレンブロック樹脂とグリシジル変性スチレンブロック樹脂からなる熱硬化性被膜を難接着プラスチック素材表面に形成する事で解決できる事を見出し、本発明を達成した。

【0019】すなわち本発明とは、重量平均分子量が3千~10万の範囲にある以下の、好ましくは酸変性水添スチレン-ブタジエン樹脂、酸変性水添スチレン-ブタジエン-スチレン樹脂、酸変性スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン樹脂、酸変性水添スチレン-イソブレン樹脂、酸変性水添スチレン-イソブレン-スチレン樹脂、酸変性スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン樹脂から選ばれた1種または2種の、酸変性スチレンブロックポリマー(a)と、重量平均分子量が3千~10万の範囲にある以下の、好ましくはグリシジル基含有水添スチレン-ブタジエン樹脂、グリシジル基含有水添スチレン-ブタジエン-スチレン樹脂、グリシジル基含有スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン樹脂、グリシジル基含有水添スチレン-イソブレン樹脂、グリシジル基含有水添スチレン-イソブレン-スチレン樹脂、グリシジル基含有スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン樹脂から選ばれた1種または2種以上の、1分子中に反応性末端基として平均2ヶ以上のグリシジル基を持つグリシジル変性スチレンブロック樹脂(b)とを、それぞれ混合比率が(a)のカルボキシル基または酸無水物基と(b)のグリシジル基とのモル当量混合比で1:0.5~0.5:1となる様に配合され、(a)と(b)の良溶剤(c)で常温で液状とした事を特徴とするプライマー組成物である。

【0020】また前記したプライマー組成物を、難接着プラスチック素材表面または金属表面に塗工し、あらかじめ乾燥膜厚で1~50ミクロンの膜厚となるように塗布、乾燥硬化養生後、該プライマー硬化塗膜を介して、接着、塗装、ラミネーションまたは複合化させる事を特徴とする難接着素材の加工方法である。

【0021】より好ましくは、前記、難接着プラスチッ

ク素材がポリカーボネート樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリアクリル樹脂から選ばれた1種である事、また該プライマー組成物を、ポリカーボネート製レンズ素材シール部位表面に塗工し、100～150℃の雰囲気下で乾燥と同時に該プライマー硬化塗膜を形成させた後、ブチルゴム主成分系のホットメルトシーリング剤で該レンズ部材とランプハウジング部材とを接着シールし、自動車搭載用灯具を製造する事は大いに好ましい態様である。

【0022】また更に、該プライマー組成物を、金属表面に塗工し、100～150℃の雰囲気下で乾燥と同時に該プライマー硬化塗膜を形成させた後、インサート成形し、複合材を製造する事を特徴とする前記難接着素材の加工方法が大いに好ましい態様である。

【0023】以下に本発明をより詳細に説明する。

【0024】本発明の以下のプライマー組成物は、P C、PEPC、PP、PE、PET、P-MMAで代表される難接着プラスチック素材及びガラス、セラミック、コンクリート、金属等の無機素材を対象とした接着・塗装・ラミネーション・複合化の際に用いるプライマー組成物として、特に100℃を超える環境下に於いて長期の耐熱密着耐久性に富む複合2次加工が可能なプライマー組成物である。

【0025】本発明に於いては、酸変性スチレンブロックポリマー(a)とは、重量平均分子量が3千～10万の範囲、好ましくは5千～5万の範囲、より好ましくは1～3万の範囲にある、酸変性水添スチレン-ブタジエン樹脂、酸変性水添スチレン-ブタジエン-スチレン樹脂、酸変性スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン樹脂、酸変性水添スチレン-イソブレン樹脂、酸変性水添スチレン-イソブレン-スチレン樹脂、酸変性スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン樹脂から選ばれた1種または2種の混合物である。酸変性スチレンブロックポリマー(a)は、より具体的には、水添スチレン-ブタジエン樹脂、水添スチレン-ブタジエン-スチレン樹脂、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン樹脂、水添スチレン-イソブレン樹脂、水添スチレン-イソブレン-スチレン樹脂、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン樹脂等のスチレン系ブロックコポリマーを公知の方法で酸変性して得られる物が代表的であり、特に制約は無く、例えば前記スチレン系ブロックコポリマーを改質溶液または塊状状態で以下の不飽和カルボン酸単量体をグラフト重合して分子鎖にカルボキシル基や酸無水物基を導入した物が代表的である。

【0026】不飽和カルボン酸単量体としては、例えば無水マレイン酸やマレイン酸またはそのハーフエステル化物類、無水イタコン酸やイタコン酸またはそのハーフエステル類、クロトン酸、イソクロトン酸、無水シトラコン酸等があげられる。

【0027】前記スチレン系ブロックコポリマーに対し不飽和カルボン酸単量体を0.2～10重量%程度、好

ましくは1～3重量%をグラフト重合してなるものは市場で容易に入手できる事から、大いに好ましい例である。

【0028】すでに公知で市場にある物として、シェル化学社製品「クレイトンG-190」、旭化成製品「タフテックM-1913、同M-1943等」等が代表的な例である。

【0029】本発明に於いて、グリシジル変性スチレンブロック樹脂(b)とは、重量平均分子量が3千～10万の範囲、好ましくは5千～5万の範囲、より好ましくは1～3万の範囲にある、グリシジル基含有水添スチレン-ブタジエン樹脂、グリシジル基含有水添スチレン-ブタジエン-スチレン樹脂、グリシジル基含有スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン樹脂、グリシジル基含有水添スチレン-イソブレン樹脂、グリシジル基含有水添スチレン-イソブレン-スチレン樹脂、グリシジル基含有スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン樹脂から選ばれた1種または2種の混合物である。

【0030】グリシジル変性スチレンブロック樹脂

(b)は、より具体的には、水添スチレン-ブタジエン樹脂、水添スチレン-ブタジエン-スチレン樹脂、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン樹脂、水添スチレン-イソブレン樹脂、水添スチレン-イソブレン-スチレン樹脂、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン樹脂等のスチレン系ブロックコポリマーを公知の方法でグリシジル基導入変性して得られる物が代表的であり、特に制約は無い。例えば前記スチレン系ブロックコポリマーを改質溶液または塊状状態で例えばアリルグリシジルエーテル等の単量体をグラフト重合して分子鎖にグリシジル基を導入した物が代表的な例である。

【0031】前記スチレン系ブロックコポリマーに対しグリシジル基が分子中に少なくとも1ヶ以上、好ましくは2ヶ以上導入された物が良く、市場で容易に入手できるものとしたは、シェル化学社製品「Z-154」等がある。

【0032】なお、前記中、水添スチレン-ブタジエン-スチレン樹脂とスチレン-エチレン-ブチレン-スチレン樹脂の相違点は前者はミッドブロック分子鎖長が基本的に非晶質であり後者は結晶性を示す事である。また水添スチレン-イソブレン-スチレン樹脂、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン樹脂の相違点も同様である。

【0033】酸変性スチレンブロックポリマー(a)やグリシジル変性スチレンブロック樹脂(b)の最適分子量を3千～10万の範囲とした理由は、良溶剤(c)を用いた溶液の保存安定性と熔融粘度を最適化出来、作業性にすぐれ所望の硬化被膜を形成できる点で好ましいからである。一方、(a)および(b)の分子量が3千以下の場合、硬化被膜の靱性が低く問題であるからであり、10万以上の場合にはプライマー組成物の固形分が高

いと高粘度系となり作業適性に欠け、従って固形分が低くならざるを得ない為、実用性が著しく乏しいからである。

【0034】本発明に於いて、前記酸変性スチレンブロックコポリマー樹脂(a)とグリシジル変性スチレンブロック樹脂(b)との混合割合は、それぞれ混合比率で、(a)のカルボキシル基と(b)のグリシジル基とが1:0.5~0.5:1のモル比となる様、特に好ましくは1:1となる様に調合され、かつ(a)と(b)の良溶剤(c)で常温で液状とする事が肝要である。前記割合で使用する事で難接着プラスチック素材の表面に強靱な硬化被膜を形成させる事ができ、発明の目的である100℃を超える環境下での耐熱密着信頼性が長期間達成出来る。配合割合が前記以外の場合は熱硬化被膜が軟化状態のままであり、密着性には富むが、耐熱凝集力が不足し、特に界面発泡性の防止効果や耐熱密着信頼性の確保が困難となる。

【0035】また前記した水添スチレン-ブタジエン樹脂、水添スチレン-ブタジエン-スチレン樹脂、水添スチレン-イソプレン樹脂、水添スチレン-イソブレン-スチレン樹脂とは、それぞれ分子内二重結合を部分水添したものや完全水添した物であって良く、各ブロックコポリマー中のスチレン含有量は10%以上50%以下の範囲にある事が好ましい。

【0036】なお、本発明のプライマー組成物は予め前記(a)と(b)を別々に良溶剤(c)に溶解し、使用直前に前記割合で混合使用しても良く、製品形態や配合方法に特に限定されない。

【0037】本発明のプライマー組成物は必要に応じて以下に記載の粘着付与剤、オイル成分、硬化助触媒、カップリング剤等を適宜含有させて使用することは何等問題ない。

【0038】例えば本発明のプライマー液に、固形分換算比で、下記の粘着付与剤の40重量%以内と、下記のオイル成分の10重量%以内からなる組成物とする事や、固形分換算でシランカップリング剤やチタネート系カップリング剤で代表されるカップリング剤を2重量%以内で使用する事、また公知のエポキシ系液状硬化助触媒として3級アミンやその塩類、ホウ弗酸塩類、フォスフィン類、有機金属錯体を0.5重量%以内で使用する事も良い。

【0039】前記粘着付与剤は、重合ロジン、ロジンエステル類、C5系石油樹脂、ジシクロペンタジエン系石油樹脂、テルペン系石油樹脂、またはこれらの水添樹脂や、低分子量スチレン樹脂、低分子量 α -メチルスチレン樹脂などから選ばれた1種または2種以上を使用する事が好ましく、特に好ましくは、(水添)ロジンエステル樹脂または(水添)石油樹脂系粘着付与剤の軟化点温度が85℃以上である事が良い。

【0040】また、オイル成分は、ナフテンオイル、パ

ラフィンオイル、液状ポリブテン、液状水添ポリイソブレン、デカリン、テトラリンなどから選ばれた1種または2種以上を使用する事が良い。

【0041】本発明のプライマー組成物に使用される溶剤は、その作用効果としてプライマー塗膜を出来るだけ薄く形成させる事が主目的である。従って、本発明のプライマー組成物が常温で液状となるように、特に制約は無いが、例えば固形分が5~80重量%となる様、好ましくは10~20重量%となる様に、以下の溶剤で希釈し均一な溶液とする事が良い。好ましい溶剤としては、例えば沸点が常温から200℃の範囲の、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、アセチルアセトン、アセトフェノンなどのケトン類、シクロヘキサノールなどのアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸-3-メトキシブチル、アセト酢酸エチル等のエステル類、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、テトラヒドロフランなどのフラン類、メチルクロロホルム、ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,2,3-トリクロロプロパン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、トリクロロエチレンなどのハロゲン化合物類、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、灯油、ミネラルスピリット等の芳香属炭化水素類、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、ガソリン、シクロヘキサンなどの脂肪属炭化水素類等が代表的であり、これらの一種または2種以上を選択して使用する事が良い。

【0042】前記難接着プラスチック素材に対して用いる場合には、ソルベントクラックが発生しない様な溶剤組成を選定する事が慣用であるが、プライマー組成物を塗布後直ちに乾燥させてプライマー層を形成する前処理方法では、特に制約されずに使用可能である。また前記(a)および(b)成分を常温で液状化できる溶剤であれば基本的に使用でき、その意味ですでに公知の他の溶剤も混合または独自使用することができ、特に制約は無い。

【0043】また、本発明のプライマー組成物を用いた2次加工に際しては、前記のプライマー組成物を、難接着プラスチック素材や前記無機素材の表面に適宜塗工し、最終的に1~50ミクロン程度の硬化膜厚となるように塗布する事が肝要である。塗布乾燥条件としては、特に制約は無いが、およそ100~180℃の範囲、好ましくは120~150℃で10~120分程度硬化乾燥させて該プライマーの熱硬化塗膜を形成させる事が好ましい例である。

【0044】この硬化被膜を介して、接着、塗装、ラミネーションまたは複合体の製造を行なった難接着プラスチック素材の2次加工方法についてより具体的に説明する。

【0045】本発明のプライマー組成物を、例えばP

C、PP、P-MMA等の難接着プラスチック素材表面に塗工し、乾燥硬化後、該プライマー熱硬化塗膜を介して、ポリオレフィン系のホットメルト接着剤または各種塗料を密着附形させる事が好ましい態様である。

【0046】一般に前記素材はエンジニアリングプラスチックとして重要な位置を占めており、例えば自動車のランプ構成部材やバンパーに多用されている。しかも同分野では発明の解決しようとする課題でも触れたが、PCまたはP-MMAレンズ部材とPPハウジング部材とをブチルゴム系のホットメルトシーリング材組成物で接合・シールした工法で生産されており、ポリカーボネートレンズ素材を用いた従来工法の生産ランプでは、100℃以上の環境下にさらされると、著しいPC界面発泡現象が見られ、シール不良、しいてはランプ内に水が漏水侵入する重要な問題を抱えていた。この課題を解決する事が本発明のプライマー組成物をもちいた前記加工方法のおおきな特徴である。すなわち、自動車灯具の特に100℃以上の高温シール特性を満足させる事ができる工法として、本発明のプライマー組成物を特にPC素材のシール部位に塗布し、硬化膜圧として1~20ミクロン程度と成るように、120~160℃の範囲で硬化乾燥後、ブチルゴム系の従来から使用されているホットメルトシーリング剤でハウジング部材とシール接合させる事で目的が達成出来る。

【0047】同様に本発明のプライマー組成物では前記PCやP-MMA素材表面への塗装2次加工でも前記と同様な作用効果を発揮する。

【0048】また、金属として代表的な亜鉛メッキ鋼板、アルミ、ステンレス鋼板、ブリキ、銅板などの金属表面に予め本発明のプライマー組成物を塗布し、乾燥および焼きつけ硬化後、ポリプロピレン成形樹脂やアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン成形樹脂を鋼板部材にインサート成形加工する2次加工方法が好ましい加工方法として挙げられる。

【0049】本発明の液状プライマー組成物の塗布方法としては、特に限定するものではないが、ハケ塗り、スプレー塗布、バーコーター塗布、アプリケーション塗布などがあり、薄く塗布出来る方法であれば好ましく採用できる。特に制約は無いが通常10~150ミクロンの塗り厚みとなるように、好ましくは10~50ミクロンの塗り厚みとなるようにする事が良い。硬化乾燥膜圧では1~20ミクロンが好ましい。

【0050】本発明の液状プライマー組成物の乾燥焼きつけ方法としては、例えば遠赤外加熱、熱風乾燥、真空加熱乾燥などの方法が良く、通常50~150℃好ましくは120~160℃の温度範囲で加熱乾燥し、5~30分程度乾燥する事で塗膜が形成される。

【0051】本発明の液状プライマー組成物を塗布・硬化被膜形成後の、2次加工の際の接着加工方法では、従来公知の例えば特開昭60-92379、同62-12

9373、同62-227987、同62-223287等に開示されているブチルゴム系のホットメルト組成物や、その他塩化ブチルゴム系部分架硫されたホットメルト接着剤、水添スチレン系ブロックコポリマー主成分型シーラント、湿気硬化性の反応性ホットメルト接着剤、紫外線硬化型ホットメルト、電子線硬化型ホットメルト等のいわゆるホットメルト型接着剤を使用して難接着性プラスチック同士またはその他との異種間接着するなどの加工方法を包含する。

【0052】また本発明の液状プライマー組成物を塗布・硬化被膜形成後の、2次加工の際の接着加工方法では、従来の熱可塑性成形樹脂の金属インサート成形で金属との複合材を製造する際の金属表面処理用の熱硬化性プライマー被膜として本発明のプライマー組成物とする加工手段が本発明の難接着性プラスチックの加工方法として包含される。

【0053】すなわち、本発明の難接着プラスチック素材を対象とした加工方法とは、前記したように本発明のプライマー組成物を介して実施される接着加工または塗装加工またはラミネーション加工および複合化加工などの2次加工方法に限定される。

【0054】

【実施例】以下に本発明の実施例を記載するが、例中、部および%とは重量部、重量%の意味であり、実施例が本発明を特に限定するものではない。

【0055】また、実施例中記載の界面発泡試験とは、以下の試験方法で行なった。

【0056】PC、アクリルの厚み2mm、5cm×10cm平板を準備し、その片面に実施例記載のプライマー組成物をバーコーターを用いて塗布し、直ちに130~140℃の熱風乾燥機で15分間乾燥焼きつけ処理を行なって、それぞれ膜厚5ミクロンの処理試験片を得た。

【0057】一方、別に準備したポリプロピレン樹脂（以下PPと略）またはアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂（以下ABSと略）の、厚み2mm、2cm×10cm平板平面に、実施例記載のホットメルト型シーリング材を190℃アプリケーション温度でハンドガンを用いて幅6~8mm、長さ5cmビード状に塗布した。

【0058】直ちに前記のプライマー処理した試験片、ならびに無処理PC、同アクリル試験片を前者はプライマー塗布面と、後者は無処理面と、ホットメルト接着剤の厚みが1mmとなるように貼りあわせ、25℃/RH85%雰囲気下に24時間以上放置、更に130℃恒温槽に8~72時間放置して後取り出し、レンズ部素材界面での発泡が肉眼で観察されるかを測定した。

【0059】また、実施例中記載の密着性試験とは以下の方法を用いた。

【0060】PC、アクリルの厚み2mm、10cm×

10 cm平板試験片に対して、例中記載のプライマー組成物を塗布し、ただちに130℃/15分乾燥焼成を行なって得たプライマー処理試験片を、50℃/RH85%の恒温恒湿槽に24時間放置し、とりだして塗布面に対してセロテープを密着させ、45度の角度で引張って密着性を測定した。

【0061】以下の実施例で用いたホットメルト型シーリング材(1)の調整。

【0062】容量10リットルのニーダールーダー装置を用いて、温度150～180℃でブチルゴム商品名ブチル065(日本ブチル製品)900部と、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロックコポリマー商品名クレイトンG1657X(シエル化学製品)800部と、粘着付与剤として水添石油樹脂商品名クリアロンP-125(安原油脂製品)1300部、同じくエスコレッツ5320(トネックス(株)製品)700部、ワックス成分としてポリプロピレンワックス商品名ビスコール660P(三洋化学製品)200部、可塑剤として液状ポリブテン商品名HV-300(日本石油化学製品)350部、酸化チタン50部、カーボンブラック0.5部、アタクチックポリプロピレン(以下APPと呼ぶ)(三井東圧化学(株)製品)500部と、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート25部、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕50部、2-〔2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α, α-ジメチルベンジル)フェニル〕ベンゾトリアゾール25部を均一に熔融混練した後、真空下で完全脱泡後、グレー色のホットメルト型シーリング材(1)を得た。このものの190℃の熔融粘度は98000センチポイズ(B型粘度計)であった。また、90℃での流動性は殆どなく、軟化点は136℃

(環球法)であった。

【0063】実施例で用いたホットメルトシーリング材(2)の調整。

【0064】容量10リットルのニーダールーダー装置を用いて、温度140～170℃で、スチレン-イソブレン-スチレンブロックコポリマー商品名カリフレックスTR-1107(シエル化学製品)750部、同じくカリフレックスTR-1111(シエル化学製品)500部、および粘着付与剤として水添石油樹脂商品名アルコンP-125(荒川化学製品)1500部、同じく商品名エスコレッツ5320(トネックス製品)600部、同じく商品名YSポリスター-T-130(安原油脂製品)250部、およびワックス成分として商品名ビスコール660P(三洋化成製品)250部、商品名ハイワックス600P(三井石油化学製品)100部、可塑剤としてナフテン系オイル商品名フレックス#2050N(富士興産製品)350部、カーボンブラック2部、酸化防止剤として、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート50部、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイトの20部およびAPP-Lグレード628部(三井東圧化学(株)製品)を均一に熔融混練した後、真空下で完全脱泡した後、黒色のホットメルト型シーリング材(2)を得た。このものの170℃の熔融粘度は58000センチポイズ(B型粘度計)であった。また、80℃での流動性は殆どなく、軟化点は126℃(環球法)であった。

【0065】実施例1～3および比較例1～3表-1記載の実施例1～3に示された配合割合(重量部)で液状プライマー組成物を調整し、試験に供した。

【0066】

【表1】

表-1:

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
(a) 無水マレイン酸変性SEBS M-1943 同 G-1901	50	50	30 10
(b) グリシド基含有SEBS Z-154	50	50	25
粘着付与剤 エポック 5320 同 アルコン P-125	10		5
可 塑 剤 ポリアテン HV-1900			2
(C) 溶 剤 トルエン キシレン	300 100	400	200 238
固 形 分 (%)	21	20	12
	プライマー-A	プライマー-B	プライマー-C

また、表-2記載の比較例1～3で示された配合割合
(重量部)で液状プライマー組成物を調整した。

【0067】

【表2】

表-2:

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
組 成	SEBS G1650 SEBS M-1943(a) SEBS Z-154 (b)	80	100	90
	粘着付与剤 クリアン P-125 エポック 5320	20		10
	溶 剤 トルエン キシレン	400	400	300 100
	固 形 分 (%)	20	20	20
		プライマー-D	プライマー-E	プライマー-F

表1、表2の記号の説明:

M-1943; 無水マレイン酸3%グラフト変性スチレン-エチレンスチレン樹脂

「旭化成社製品:タテック」

ゲルパーミュエーションクロマト測定によるポリスチレン換算値で重量平均分子量が4～6万と推定された。

【0068】G-1901; 無水マレイン酸3%グラフト変性スチレン-エチレンスチレン樹脂

「シェル化学社製品:クレイトン」

ゲルパーミュエーションクロマト測定によるポリスチレン換算値で重量平均分子量が5万程度と推定された。

【0069】G-1650; 無変性のスチレン-エチレンスチレン樹脂「シェル化学社製品:クレイトン」

ゲルパーミュエーションクロマト測定によるポリスチレン換算値で重量平均分子量が10～13万程度と推定された。

【0070】Z-154; グリシドキシ (エポキシ基) 基含有スチレン-エチレンスチレン樹脂

「シェル化学社製品:ゲルパーミュエーションクロマト測定によるポリスチレン換算値で重量平均分子量が6万程度と推定された。実施例1～3および比較例1～3で得たそれぞれのプライマー組成物を用いて行なったポリカーボネート素材とポリアクリル素材へのセロテープ密

表-3

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
PCとの密着性 (クロスハット/セロテープ 剥離試験)	◎	◎	◎	○	○	○
P-MMAとの密着性 (クロスハット/セロテープ 剥離試験)	◎	◎	◎	○	○	○
*1 界面発泡性試験 PC/PP	◎	◎	◎	×	×	×
アクリル/ABS	◎	◎	◎	×	×	×
*2 界面発泡性試験 PC/PP	◎	◎	◎	△	△	△

記号の説明

(クロスハット/セロテープ 剥離試験) ; ◎ / 剥離なし, ○ / 5%以内の剥離

界面発泡性試験 ; ◎ / 全く発泡なし,

○ 加熱48Hrs後ではごく僅か界面発泡現象が見られた

△ 界面発泡現象が初期から僅かに観察される

× 試験初期から界面発泡現象が多数観察される

*1 ; ホットメルト型シーリング材(1)を用いて接合

*2 ; ホットメルト型シーリング材(2)を用いて接合
PC ; ポリカーボネート樹脂, PP ; ポリプロピレン樹脂, アクリル ; ポリメタアクリル酸メチル樹脂, ABS ; アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合樹脂

実施例4. 自動車用灯具として使用される厚さ3mm、200mm直径の半球凸レンズ型PC製レンズ素材と接着シール部構造がコの字形状となっているPP製の専用ハウジング材とを用意し、PCシール足部分に対し実施例2のプライマー-B組成物を用いてスプレー塗布し、130℃/20分の乾燥・硬化膜圧5ミクロンとなる様にPC部材を予め調製した。その後更に、190℃熱溶解したホットメルト型シーリング材(1)をPPハウジング部材のコの字シール部に吐出させ、オープンタイム1分、セットタイム30秒にてPCシール足部分を挿入し接合した。

【0072】この結果、インチ幅でのコの字引張剪断強度は常態で22kg/cm²の値を得、130℃加熱/2時間後の熱発生試験後で、同強度は21kg/cm²を示した。

【0073】また115℃/1昼夜の連続環境試験でもPC界面発泡現象などの問題は全く発生しないことが確認され、耐熱シール信頼特性に優れた灯具であることが確認された。

着性試験結果とホットメルトシーリング材を用いた接着試験結果を表-3に示した。

【0071】

【表3】

【0074】本実施例の灯具は耐水性、100℃/1000時間、-40℃、4時間ヨ80℃、4時間のサーモサイクルなどの試験でも全く水洩れは無く、優れた接着シール信頼性を発揮していた。

【0075】比較例4. 実施例4に於いて、プライマー-Bの替りに比較例2のプライマー-Eとした以外は同様にして得た灯具またはプライマーなしで得たいずれの灯具は、115℃、1時間の耐熱試験および130℃/10分の耐熱試験でPC界面発泡が発生しており、更に試験を継続するとさらに発泡が著しく成長する事が観察された。実施例1と同様に行なった接着信頼性値は強度変化率で常態の-45%以上まで低下し、剪断剥離強度的にも信頼性低下が認められた。

【0076】実施例5. 厚さ0.5mm、5cm角のステンレン鋼板に実施例1のプライマー-Aに更に固形分換算で0.5%グリシドキシシランカップリング材として信越化学製品のシランカップラーKBM-403を追加添加したプライマー組成物をハケ塗りし、180℃/15分間加熱乾燥して、熱硬化被膜を形成させた。

【0077】このプライマー処理鋼板を金型内にセットし、プライマー面に厚さ3mmの熱可塑のPP成形用樹脂(三井ノーブレン)が被覆できる様に以下の射出・押出し成形を実施した。

【0078】射出圧が5~8kg/cm²でゲート開口径が5mm直径で3ヶ有する金属面に15秒以内で被覆複合化成形する事が可能な装置と金型を用いて、PP樹脂吐出温度230℃で実施した。PP成形樹脂用コンバウンドとしては商品名:三井レーブレンが55%、その他の成分として炭酸カルシウムおよび1mm長の鉱物繊維、チタンホワイト等が合計45%含有された樹脂ベレットを用いた。

【0079】射出成形後金型よりとり出して、室温で断面をグラインダーにて切断した結果、剥離現象は観察されず、実体顕微鏡観察の結果で金属と成形樹脂界面にプライマー硬化膜が強固に結合した状態が観察された。

【0080】比較例5. 実施例5で用いたプライマー組成物の替りに比較例3で得たプライマーFとした以外は同様にして金属複合体を調製した。この結果、複合体を室温でグラインダーでカットした結果、界面剥離現象が観察された。また、実体顕微鏡観察では金属界面附近にプライマーが全く存在していなかった。ほとんど吐出樹脂で熔融流れを呈した為と思われ、ゲートを中心とする局部位には全くプライマーが無くなっており、複合化密着信頼性が確保できなかった。

【0081】実施例6. 実施例5で使用するPP成形用樹脂の替りに、三井東圧製品の成形用熱可塑樹脂「サンタック」の合計30%以下のタルクおよびコロイダルシリカ、カーボンブラックなどの充填材を添加配合したペレットにて行なった以外は同様にした複合材を得た。

【0082】その複合材は、室温でグラインダーにて切断した結果、剥離現象は全く観察されず、実体顕微鏡観察の結果で金属と成形樹脂界面にプライマー硬化膜が強固に結合した状態が観察された。

【0083】

【発明の効果】本発明に於けるプライマー組成物は特に難接着性素材と言われるポリカーボネートやポリアクリル素材等に対し、優れた密着特性を示すと同時に強固な熱硬化性被膜が形成可能であり、そのプライマー被膜形成効果は実施例1～3で明らかにした様に、100℃以上の環境下においても界面発泡現象が無く、長期耐熱接着信頼特性が保証されるプライマーとなる事が判明した。

【0084】また実施例4や5で明らかにした様に、従来から実用上問題となっていた自動車用灯具の加工方法分野および金属との複合加工分野に於いて、従来に無い優れた作用効果を発揮する本発明のプライマー組成物を用いた2次加工方法となる事が判明した。

【0085】特に自動車用灯具の生産に際しては、耐候性、熱老化性、靱性、耐熱性等に優れたすでに公知のブチルゴム系ホットメルトシーリング材をそのままシール材として使用可能である事に実用上の大きな特長があり、本発明の意義は大きいと思われる。

【0086】また本発明は、前記した車輛用プラスチック製灯具のシール加工のみならず、ポリカーボネート性光ディスク基板やアクリル性光ディスク基盤の複合化接着分野にも広く応用が可能であり、広い接着加工分野で利用実施出来るものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

C 0 9 J 5/02

F 2 1 M 3/00

識別記号

J G P

庁内整理番号

7415-4 J .

9249-3 K

F I

技術表示箇所